

DOCKET NO.: 262883US0XPCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Roberto LANFREDI et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP03/02866

INTERNATIONAL FILING DATE: March 19, 2003

FOR: PROCESS FOR THE PREPARATION OF EXPANDABLE VINYLAROMATIC POLYMERS

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTIONCommissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

| <u>COUNTRY</u> | <u>APPLICATION NO</u> | <u>DAY/MONTH/YEAR</u> |
|-----------------------|------------------------------|------------------------------|
| Italy | MI2002A 001448 | 02 July 2002 |

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP03/02866. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Surinder Sachar

Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

POWER U3 / U4 866

Mod. C.E. - 1-4-7.

10/51695

RECD 25 JUN 2003

WIPG

PCT

Ministero delle Attività Produttive

Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività

Ufficio Italiano Brevetti e Marchi

Ufficio G2

EPO - DG

17.3.06.2003

44

Invenzione Industriale

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per:

N. MI2002A 001448



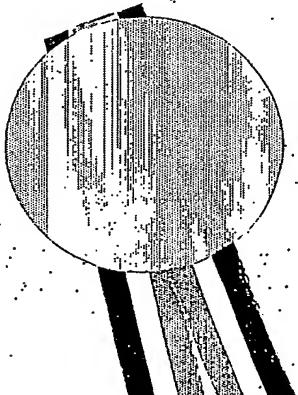
Si dichiara che l'unità copia è conforme ai documenti originali depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati risultano dall'accusato processo verbale di deposito.

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Roma, il - 9 GIU. 2003

LIL DIRIGENTE

Polit. Polito GALLOPPO
Polit. helda



RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA

MI2002A 00144

REG. A.

DATA DI DEPOSITO

2/07/2002

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIO

2/07/2002

D. TITOLO

"PROCEDIMENTO PER LA PREPARAZIONE DI POLIMERI VINILAROMATICI ESPANDIBILI"

E. RIASSUNTO

Procedimento per la preparazione di polimeri vinilaromatici espandibili che comprende:

- polimerizzare in sospensione acquosa almeno un monomero vinilaromatico in presenza di un agente sospendente scelto fra i sali inorganici dell'acido fosforico;
- recuperare le perle espandibili dal recipiente di reazione;
- lavare le perle così ottenute con una soluzione acquosa contenente 0,005-2% in peso di un tensioattivo non ionico;
- recuperare le perle lavate sostanzialmente prive, in superficie, di sale inorganico dell'acido fosforico ed asciugarle in corrente d'aria.

M. DISEGNO



Titolo: Procedimento per la preparazione di polimeri
vinilaromatici espandibili

A nome: POLIMERI EUROPA S.p.A. con sede in Brindisi, via Enrico
Fermi 4

MM

La presente invenzione si riferisce ad un procedimento per la
preparazione di polimeri vinilaromatici espandibili.

Più in particolare la presente invenzione si riferisce ad
un procedimento per la preparazione di polistirene espandibile.

I polimeri vinilaromatici, e tra questi, in particolare,
il polistirene, sono prodotti noti ed utilizzati da lungo tempo
per preparare articoli compatti e/o espansi che possono essere
utilizzati in diversi settori applicativi, tra i quali i più
importanti sono quelli degli elettrodomestici, trasporti,
edilizia, macchine per ufficio, ecc. Un settore particolarmente
interessante è quello dell'isolamento termico dove i polimeri
vinilaromatici sono utilizzati essenzialmente in forma espansa.
Tali prodotti espansi sono ottenuti facendo rigonfiare in un
preespansore le perle di polimero espandibile preventivamente
impregnate con un espandente e nel saldare le particelle
rigonfiate all'interno di uno stampo chiuso mediante
contemporaneo effetto della pressione e della temperatura. Il
rigonfiamento delle particelle è generalmente realizzato con
vapore, o altro gas, mantenuto ad una temperatura leggermente
superiore alla temperatura di transizione vetrosa (Tg) del

polimero.

Nella preparazione delle particelle espandibili è altresì noto effettuare trattamenti, quali lavaggi ed asciugature al termine della polimerizzazione, per rimuovere eventuali chemicals eventualmente presenti sulla superficie delle particelle stesse. In particolare, le perle espandibili ottenute attraverso il processo in sospensione acquosa possono essere trattate al termine della polimerizzazione per eliminare la presenza dell'agente sospendente che "sporca" la superficie delle particelle, dando origine ad inconvenienti. La presenza dell'agente sospendente porta, infatti, a lunghi tempi di essiccamiento oltre che ad una processabilità scadente (ad esempio scarsa saldabilità in fase di stampaggio) durante la preparazione dei prodotti espansi.



L'essiccamiento, generalmente condotto con aria calda, richiede tempi lunghi, poiché deve essere effettuato a temperature basse, inferiori a 40°C, per evitare perdite di agente espandente.

Nel brevetto USA 5.041.465 la polimerizzazione delle particelle viene effettuata con un fosfato di calcio finemente diviso (TCP) come agente sospendente: la rimozione del TCP viene effettuata con un trattamento/lavaggio acido, in particolare con acido cloridrico.

Anche nel brevetto USA 4.793.406 la rimozione del sospendente inorganico viene effettuata con acidi forti.

Inoltre, nel brevetto USA 4.286.069 si descrive un procedimento per la preparazione in sospensione acquosa di perle espandibili di polimeri stirenici in cui, quando l'agente di sospensione è un sale inorganico dell'acido fosforico, ad esempio fosfato tricalcico, le perle ottenute al termine della polimerizzazione sono lavate con acido nitrico.

In questi casi, i tempi di essiccamiento sono brevi ma l'uso di acidi forti crea seri problemi per la sicurezza delle persone e degli impianti, con notevoli costi aggiuntivi alla produzione delle perle espandibili.

Per superare gli inconvenienti associati ai trattamenti/lavaggi con acidi, è stato proposto l'impiego di sospendenti organici. Nel brevetto USA 4.560.705, ad esempio, non vengono utilizzati sospendenti inorganici e, pertanto, viene evitato l'impiego degli acidi per lavare le particelle. L'essiccamiento viene condotto in tempi brevi ma il sospendente, ad esempio dodecilbenzensolfonato sodico, pur non richiedendo una fase di lavaggio, dà origine a schiume nelle acque reflue.

La presenza di schiume nelle acque reflue porta alla necessità di un impianto di abbattimento dedicato o a grossi problemi negli impianti biologici in quanto i fanghi attivi possono essere trascinati via dalla schiuma senza decomporre i residui organici.

Evidenti sono gli inconvenienti associati a questi due sistemi di trattare le perle espandibili. Nel primo caso il

AM



trattamento con acidi richiede l'uso di accorgimenti tecnologici che incidono sui costi di produzione, nel secondo caso la presenza di schiuma rende difficile il trattamento delle acque reflue con i normali impianti biologici.

La Richiedente ha ora trovato un sistema per garantire un breve tempo di essicramento delle perle espandibili di polimeri vinilaromatici ottenute in sospensione acquosa con sali inorganici dell'acido fosforico, ad esempio fosfato tricalcico o fosfato di magnesio, senza incorrere negli inconvenienti evidenziati nello stato della tecnica. Tali sali possono essere aggiunti nella miscela di polimerizzazione sia già finemente suddivisi o sintetizzati in situ per reazione, ad esempio, tra il sodio pirofosfato e il sulfato di magnesio.

Costituisce, pertanto, oggetto della presente invenzione un procedimento per la preparazione di polimeri vinilaromatici espandibili che comprende:

- a) polimerizzare in sospensione acquosa almeno un monomero vinilaromatico in presenza di un agente sospendente scelto fra i sali inorganici dell'acido fosforico;
- b) recuperare le perle espandibili dal recipiente di reazione;
- c) lavare le perle così ottenute con una soluzione acquosa contenente 0,005-2% in peso di un tensioattivo non ionico;
- d) recuperare le perle lavate sostanzialmente prive, in superficie, di sale inorganico dell'acido fosforico ed asciugarle in corrente d'aria.

Secondo la presente invenzione, il procedimento di polimerizzazione in sospensione acquosa del monomero vinilaromatico viene realizzato in condizioni ed in presenza di additivi, oltre all'agente di sospensione, ben noti nell'arte. Ad esempio, la polimerizzazione può essere condotta in presenza di un sistema iniziatore e di un sistema espandente. Il sistema iniziatore comprende due perossidi, uno con tempo di dimezzamento di un'ora a 85-95°C e l'altro con un tempo di dimezzamento di un'ora a 110-120°C.



qualsiasi agente espandente in grado di essere inglobato nella matrice polimerica può essere utilizzato in combinazione con i polimeri vinilaromatici della presente invenzione. In generale, si impiegano sostanze liquide con punto di ebollizione compreso fra 10 e 100°C, preferibilmente fra 20 e 80°C. Esempi tipici sono gli idrocarburi alifatici, i freon, l'anidride carbonica, l'acqua, ecc.

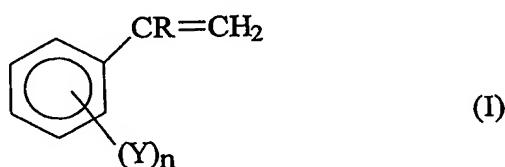
L'agente espandente, può essere aggiunto al polimero durante la fase di polimerizzazione o, in alternativa, per impregnazione delle perle prodotte a fine polimerizzazione o per iniezione nel polimero fuso. Al termine dell'aggiunta si ottiene un polimero in perle che possono essere trasformate per produrre articoli espansi di densità compresa fra 5 e 50 g/l, preferibilmente tra 8 e 25 g/l, con eccellente capacità di isolamento termico. Allo scopo di favorire la ritenzione dell'agente espandente nella matrice polimerica, si possono

utilizzare anche additivi in grado di formare dei legami sia di tipo debole (ad esempio ponti di idrogeno) che forte (ad esempio addotti acido-base) con l'espandente. Esempi di tali additivi sono l'alcool metilico, l'alcool isopropilico, il diottilftalato, il dimetilcarbonato, composti contenenti un gruppo amminico, ecc. Questi additivi vengono generalmente aggiunti durante la polimerizzazione e/o inglobati nel polimero insieme all'agente espandente.

GBL

Gli agenti di espansione sono aggiunti preferibilmente durante la fase di polimerizzazione e sono scelti fra gli idrocarburi alifatici o cicloalifatici contenenti da 3 a 6 atomi di carbonio come n-pentano, iso-pentano, ciclopentano o loro miscele; i derivati alogenati di idrocarburi alifatici contenenti da 1 a 3 atomi di carbonio come, ad esempio, diclorodifluorometano, 1,2,2-trifluoroetano, 1,1,2-trifluoroetano; anidride carbonica ed acqua.

Con il termine "monomero vinilaromatico", come usato nella presente descrizione e nelle rivendicazioni, si intende essenzialmente un prodotto che risponde alla seguente formula generale:



in cui n è zero o un intero compreso fra 1 e 5, R è un atomo di idrogeno o un metile e Y è un alogeno, come cloro o bromo, o un

radicale alchilico o alcossilico avente da 1 a 4 atomi di carbonio.

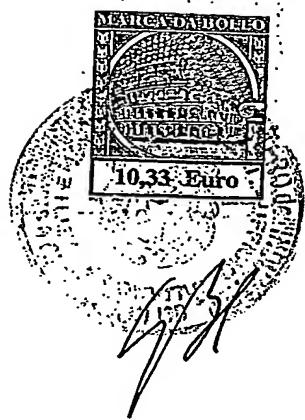
Esempi di monomeri vinilaromatici aventi la formula generale identificata sopra sono: stirene, α -metilstirene, metilstirene, etilstirene, butilstirene, dimetilstirene, mono-, di-, tri-, tetra- e penta-clorostirene, bromo-stirene, metossi-stirene, acetossi-stirene, ecc. Monomeri vinilaromatici preferiti sono lo stirene e α -metilstirene.

FB

I monomeri vinilaromatici di formula generale (I) possono essere utilizzati da soli o in miscela fino al 50% in peso con altri monomeri copolimerizzabili. Esempi di tali monomeri sono l'acido (met)acrilico, gli esteri alchilici C₁-C₄ dell'acido (met)acrilico come metil acrilato, metilmethacrilato, etil acrilato, etilmethacrilato, isopropil acrilato, butil acrilato, le ammidi ed i nitrili dell'acido (met)acrilico come acrilamide, metacrilamide, acrilonitrile, metacrylonitrile, il butadiene, l'etilene, il divinilbenzene, l'anidride maleica, ecc. Monomeri copolimerizzabili preferiti sono acrilonitrile e metilmethacrilato.

Il polimero, o copolimero, vinilaromatico che si ottiene ha un peso molecolare M_w compreso fra 50.000 e 250.000, preferibilmente fra 70.000 e 200.000. In generale, maggiori dettagli su un procedimento per la preparazione di polimeri vinilaromatici espandibili in soluzione acquosa o, più in generale, sulla polimerizzazione in sospensione si possono

trovare in Journal of Macromolecular Science, Review in Macromolecular Chemistry and Physics C31 (263) 215-299 (1991) o nella domanda di brevetto internazionale WO 98/51734.



I polimeri vinilaromatici espandibili ottenibili con il procedimento oggetto della presente invenzione possono essere addizionati ulteriormente con i convenzionali additivi, generalmente impiegati con i materiali commerciali, quali pigmenti, agenti stabilizzanti, agenti antifiamma, cariche minerali di materiali atermani, antistatici, agenti distaccanti, antiurtizzanti, ecc. In particolare, è preferibile aggiungere durante la polimerizzazione cariche minerali di materiali atermani, come grafite, o rifrangenti, come biossido di titanio, in quantità compresa fra 0,05 e 25% in peso, calcolato sul polimero risultante.

Al termine della polimerizzazione si ottengono delle perle di polimero sostanzialmente sferiche con diametro medio compreso fra 0,2 e 2 mm, all'interno delle quali l'agente espandente risulta omogeneamente disperso.

Per migliorare la stabilità della sospensione, è possibile incrementare la viscosità della soluzione reagente sciogliendo nella stessa del polimero vinilaromatico, in concentrazione compresa fra 1 e 30% in peso, preferibilmente fra 5 e 20%, calcolata sul solo monomero. La soluzione si può ottenere sia sciogliendo nella miscela reagente un polimero preformato (ad esempio polimero fresco o scarti di precedenti

polimerizzazioni e/o espansioni) sia pre-polimerizzando in massa il monomero, o miscela di monomeri, fino ad ottenere le concentrazioni menzionate precedentemente, e poi continuando la polimerizzazione in sospensione acquosa in presenza dei restanti additivi.

Terminata la polimerizzazione, le perle vengono scaricate dal reattore di polimerizzazione e lavate, in continuo o discontinuo, con la soluzione contenente il tensioattivo. Il tensioattivo non ionico è scelto fra gli alcoli/acidi grassi C₈-C₁₈ etossilati e/o propossilati (Empilan KCL, KCX della Huntsmann), eteri della glicerina etossilati e/o propossilati con peso molecolare medio MW compreso fra 3500 e 5000 (Voranol 4555 della Dow), glicoli condensati con etilenossido e/o propilenossido, nonil fenoli etossilati e/o propossilati con 0-5 unità di etilenossido e/o propileneossido (Empilan NP della Huntsmann), sorbitolo etossilato e/o propossilato con 5-20 unità di etilenossido e/o propilenoosido (ad esempio Armotan PN020 della ICI), acidi grassi di cocco salificati con K, MEA (Nansa della Huntsmann).

I principali tipi di questi tensioattivi sono descritti in "Dispersing Powders in Liquids", Ralph D, Nelson Jr, Ed. Elsevier, 1988.

Il lavaggio avviene generalmente a temperatura compresa fra 20 e 50°C, in recipienti agitati contenenti il tensioattivo in concentrazione compresa fra 0,01 e 2% in peso,

preferibilmente fra 0,02 e 1%.

Al termine della polimerizzazione e del lavaggio con il tensioattivo, le perle prodotte sono sottoposte ai pre-trattamenti generalmente applicati ai materiali tradizionali e che consistono essenzialmente nel:

1. ricoprire le perle con un agente liquido antistatico come le ammine, le alchilammime terziarie etossilate, i copolimeri ossido di etilene-ossido di propilene, ecc. Tale agente serve per far aderire il coating e per facilitare la vagliatura delle perle preparate in sospensione;
2. applicare su tali perle il coating costituito essenzialmente da una miscela di mono-, di- e tri-esteri della glicerina (o altri alcoli) con acidi grassi e da stearati metallici quali stearato di zinco o di magnesio.

Allo scopo di meglio comprendere la presente invenzione e per mettere in pratica la stessa di seguito si riportano alcuni esempi illustrativi e non limitativi.

Esempio di confronto 1

In un reattore da 2 litri dotato di agitatore sono state caricate 100 parti di stirene monomero, 0,30 parti di benzoilperossido, 0,15 parti di terbutilperbenzoato, 100 parti di acqua demineralizzata, 0,2 parti di tricalciofosfato e 20 ppm di dodecilbenzensolfonato sodico.

La miscela è stata quindi scaldata a 90°C per 4 ore e a 125°C per altre 6 ore.

L'agente espandente (7 parti di n-pentano) è stato aggiunto durante la salita da 90 a 125°C.

Alla fine della polimerizzazione le perle sono state centrifugate e quindi lavate con una parte uguale di acqua demineralizzata.

Le perle sono state quindi centrifugate e poste in una colonna di 10 cm di diametro e 80 cm di altezza per l'asciugatura con aria a 23°C (portata = 3.000 l/h). Il tempo necessario per l'essiccamiento è stato di 40'.

Le perle di polimero espandibile così prodotte sono state additivate con 0,02% di ammina etossilata e vagliate separando la frazione con un diametro compreso tra 1 e 1,5 mm.

La frazione viene quindi additivata con 0,25% di glicerilmonostearato e 0,05% di stearato di magnesio.

Il prodotto viene pre-espanso con vapore alla temperatura di 100°C alla densità di 15 g/l e quindi maturato per un giorno.

Le perle espanso sono state utilizzate il giorno successivo per lo stampaggio di blocchi (dimensioni 1040x1030x550 mm) alla pressione di 0,5 bar, misurando il tempo di raffreddamento (risultato di 12 minuti).

I blocchi sono stati quindi tagliati per preparare delle lastre piane su cui misurare la sintetizzazione che è risultata pari al 15%.

50 g delle acque madri della polimerizzazione e di quelle

YBL

di lavaggio sono state messe in una fiala da 200 g e agitate per un minuto per valutare la presenza di schiuma. Si è notata la formazione di una schiuma alta 1 cm, completamente scomparsa dopo 10 minuti di riposo.

Esempio di confronto 2

Le perle polimerizzate secondo l'esempio di confronto 1 sono state centrifugate e quindi lavate con una parte uguale di acqua demineralizzata contenente 10 0,05% di dodecilbenzensolfonato sodico.

Le perle sono state quindi centrifugate e poste in una colonna di 10 cm di diametro e 80 cm di altezza per l'asciugatura con aria a 23°C (portata = 3.000 l/h). Il tempo necessario per l'essiccamento è stato di 11 minuti.

Le perle così prodotte sono state additivate, vagilate, espanso a 15 g/l, stampate secondo le stesse modalità dell'esempio di confronto 1.

Il tempo di raffreddamento è risultato di 11 minuti mentre la sinterizzazione era pari al 50%.

50 g delle acque madri della polimerizzazione e di quelle di lavaggio sono state messe in una fiala da 200 g e agitate per 1 minuto per valutare la presenza di schiuma. Si è notata la formazione di una schiuma persistente, alta 10 cm. L'altezza della schiuma era ancora alta 6 cm dopo 10 minuti di riposo.

ESEMPIO 1

Le perle polimerizzate secondo l'esempio di confronto 1



sono state centrifugate e quindi lavate con una parte uguale di acqua demineralizzata contenente 0,05% di un tensioattivo nonionico costituito da un alcool grasso condensato con etilenossido e propilenossido, venduto dalla Huntsman con il nome commerciale Empilan 2638.

Le perle sono state quindi centrifugate e poste in una colonna di 10 cm di diametro e 80 cm di altezza per l'asciugatura con aria a 23°C (portata = 3.000 l/h). Il tempo necessario per l'essiccamiento è stato di 10 minuti.

Le perle così preparate sono state additivate, vagliate ecc secondo le stesse modalità dell'esempio di confronto 1: il tempo di raffreddamento del blocco è risultato di 10 minuti, la sinterizzazione del 50%.

50 g delle acque madri della polimerizzazione e di quelle di lavaggio sono state messe in una fiala da 200 g e agitate per 1 minuto per valutare la presenza di schiuma. In questo caso la schiuma è risultata assente.

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per la preparazione di polimeri vinilaromatici espandibili che comprende:

- a) polimerizzare in sospensione acquosa almeno un monomero vinilaromatico in presenza di un agente sospedente scelto fra i sali inorganici dell'acido fosforico;
- b) recuperare le perle espandibili dal recipiente di reazione;
- c) lavare le perle così ottenute con una soluzione acquosa contenente 0,005-2% in peso di un tensioattivo non ionico;
- d) recuperare le perle lavate sostanzialmente prive, in superficie, di sale inorganico dell'acido fosforico ed asciugarle in corrente d'aria.

2) Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui la polimerizzazione in sospensione acquosa del monomero vinilaromatico viene realizzato in presenza di un sistema iniziatore e di un sistema espandente.

3) Procedimento secondo la rivendicazione 2, in cui il sistema iniziatore comprende due perossidi, uno con tempo di dimezzamento di un'ora a 85-95°C e l'altro con un tempo di dimezzamento di un'ora a 110-120°C.

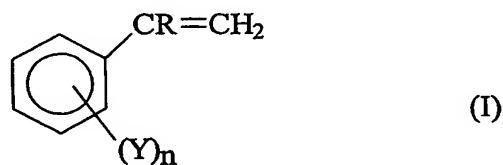
4) Procedimento secondo la rivendicazione 2, in cui il sistema espandente in grado di essere inglobato nella matrice polimerica è costituito da sostanze liquide con punto di ebollizione compreso fra 10 e 100°C.

5) Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni

631

precedenti, in cui il sistema espandente è aggiunto in quantità tali da dare un polimero in perle che possono essere trasformate per produrre articoli espansi di densità compresa fra 5 e 50 g/l.

6) Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui il monomero vinilaromatico è scelto fra quelli di formula generale:



in cui n è zero o un intero compreso fra 1 e 5, R è un atomo di idrogeno o un metile e Y è un alogeno, come cloro o bromo, o un radicale alchilico o alcossilico avente da 1 a 4 atomi di carbonio.

7) Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui il tensioattivo non ionico è scelto fra gli alcoolii/acidi grassi C₈-C₁₈ etossilati e/o propossilati, gli eteri della glicerina etossilati e/o propossilati con peso molecolare medio MW compreso fra 3500 e 5000, i glicoli condensati con etilenossido e/o propilenossido, i nonil fenoli etossilati e/o propossilati con 0-5 unità di etilenossido e/o propilenossido, il sorbitolo etossilato e/o propossilato con 5-20 unità di etilenossido e/o propilenossido, acidi grassi di cocco salificati con K, MEA.

8) Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni

GBL

precedenti, in cui il lavaggio avviene a temperatura compresa fra 20 e 50°C, in recipienti agitati contenenti il tensioattivo in concentrazione compresa fra 0,005 e 2% in peso, preferibilmente fra 0,02 e 1%.

Milano, 02 LUG. 2002

GBC



Il Mandatario Ing. Giambattista CAVALIERE

Giambattista Cavaliere

